

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-273108

(P2005-273108A)

(43) 公発日 平成17年10月6日 (2005. 10. 6)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)
D06P 3/06	D06P 3/66	A 4H057
D06P 1/48	D06P 1/48	
D06P 1/06	D06P 1/66	
D06P 5/00	D06P 5/00	I03
D06P 5/22	D06P 5/00	I12
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-91498 (P2004-91498)

(22) 出願日 平成16年3月26日 (2004. 3. 26)

(71) 出願人 000005359

富士紡織株式会社

東京都中央区日本橋人形町1丁目18番12号

(74) 代理人 100068124

弁理士 大野 克躬

(74) 代理人 100073117

弁理士 大野 令子

(72) 発明者 川村 誠

和歌山市西高松2丁目6番28号

Fターム (参考) 4H057 AA02 BA07 CA03 CB04 CB18

CC01 DA01 DA24 GA04 GA26

(54) 【発明の名称】 セルロース系繊維布帛の染色法

(57) 【要約】

【課題】セルロース系繊維布帛を部分的に改質し、2種類以上の捺染糊を印捺して複雑な模様の有する布帛を得る。

【解決手段】セルロース系繊維布帛に疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤を含む処理液、疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤を含む処理液及びキトサン酸性溶液を含む処理液から選ばれる2種又は3種の処理液を夫々模様状に印捺した後に、2種類以上の反応染料を含む着色捺染糊を模様状に印捺して複雑な外観色調のセルロース系繊維布帛を得る。

## 【特許請求の範囲】

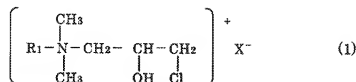
## 【請求項1】

セルロース系繊維布帛に疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤を含む処理液、疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤を含む処理液及びキトン酸性溶液を含む処理液から選ばれる2種又は3種の処理液を大々模様状に印染した後、2種類以上の反応染料を含む着色捺染剤を模様状に印染することを特徴とするセルロース系繊維布帛の捺染法。

## 【請求項2】

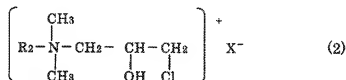
疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤が、一般式(1)

【化1】



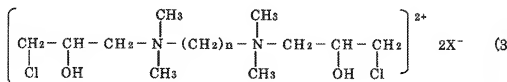
(但し、R<sub>1</sub>は炭素数が8〜18のアルキル基、フェニル基又はフェニルメチル基であり、Xはハロゲン基である。)で示される疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤であり、疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤が、一般式(2)

【化2】



(但し、R<sub>2</sub>は炭素数が1〜3のアルキル基であり、Xはハロゲン基である。)又は、一般式(3)

【化3】



(但し、Xはハロゲン基であり、nは2〜12の整数を表す。)で示される疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤であることを特徴とする請求項1記載のセルロース系繊維布帛の捺染法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロース系繊維のカチオン化処理及び改質処理を利用して、セルロース系繊維布帛に複雑な捺染模様を付与する方法に関する。

## 【背景技術】

【0002】

従来から布帛に連続的に短時間で多量の模様を形成する機械捺染方法として、フラットスクリーン捺染機、ロータリースクリーン捺染機、ローラー捺染機を用いて、染料を含む着色捺染糊を印染する方法が知られている。この方法では、捺染機に搭載される型数により表現可能な模様の色数が限定される問題がある。例えば、搭載可能な型数が10の場合には、通常の直接捺染方法での模様は10色の表現となるが、防染法の特種な方法の一例

として、最初に染料を含まない無色の捺染糊を模様状に印染した後、印染部分と未印染部分の上に染料を含む着色捺染糊を印染する方法を採ると、染料を含まない無色の捺染糊を印染した模様部分は無色の捺染糊を印染していない模様部分に比べて淡い色となり、最大9色の濃淡で18色の模様表現が可能となることが知られている。

【0003】

また、カチオン化剤を模様状に形成してから着色する方法（特許文献1参照。）が開示されており、この方法によるアルカリ、尿素、反応染料を含有する着色捺染糊を使用すれば、カチオン化改質された模様部分は濃い色となり、未改質の模様部分は淡い色の模様表現となり多色表現が可能となる。更に、インクジェット方式による多色捺染方法として、カチオン化剤及び／または濃染化剤を所望する色の階調に応じて異なる2種類以上の濃度を適宜選択することにより多色捺染する方法（特許文献2参照。）が開示されている。しかしながら、これらは1種類のカチオン化改質剤を用いて1色相の濃淡の染着差を表現する方法であって、2色相或は3色相の濃淡の染着差を表現することはできなかった。

【特許文献1】特開昭63-85186号（第2頁、下左欄2～12行）

【特許文献2】特開平06-207383号（第3頁、3欄45～49行）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、2種類のカチオン化改質剤及びセルロース繊維の改質剤を用いてセルロース系繊維布帛を部分的に改質し、2種類以上の反応染料を含む着色捺染糊を印染することにより、改質部分と未改質部分を2色相或は3色相の濃淡差で表現する捺染方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

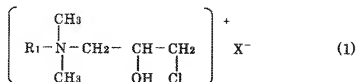
本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤を含む処理液、疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤を含む処理液、及びキトサン酸性溶液を含む処理液から選ばれる2種又は3種の処理液を印染し熱処理することにより、印染された部分が改質され、2種類以上の反応染料を含む着色捺染糊を印染すると改質部分が2色相或は3色相の濃い濃度に染着され、未改質の部分が淡く染着されるか、又は、染着されないことを見出し本発明に至った。

【0006】

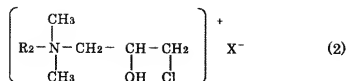
即ち、本発明の第一の発明は、セルロース系繊維布帛に疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤を含む処理液、疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤を含む処理液及びキトサン酸性溶液を含む処理液から選ばれる2種又は3種の処理液を夫々模様状に印染した後、2種類以上の反応染料を含む着色捺染糊を模様状に印染することの特徴とするセルロース系繊維布帛の捺染法であり、

第二の発明は、疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤を含む処理液に用いる改質剤が、一般式(1)

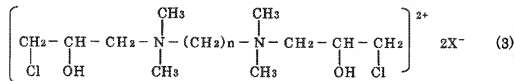
【化1】



【化2】



【化3】



(但し、Xはハロゲン基であり、nは2～12の整数を表す。)で示される疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤であるセルロース系繊維布帛の捺染法である。

【発明の効果】

【0007】

本発明ではセルロース系繊維布帛の表面部分を2種類又は3種類の改質剤を用いて部分的に改質することにより、改質部分と未改質部分の染着性に差を持たせ、しかも、その後2種類以上の反応染料を含む着色捺染糊を印捺することにより、改質部分が2色相又は3色相の濃い濃度に染着され、未改質の部分が淡く染着されるか、又は、染着されないことにより多色相の捺染布帛を製造することができる。

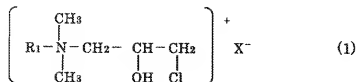
【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明でいうセルロース系繊維布帛とは、素材が綿、麻等の植物繊維、ビスコースレーヨン、銅アンモニアレーヨン、溶剤紡糸セルロース繊維等の再生セルロース繊維で、これらを1種又は2種以上を混練した紡績糸の編織物であっても、2種以上の単一素材の紡績糸を交編織したものでよく、用途に応じて好適に用いることができる。

本発明では、2種類のカチオン化改質剤を含む処理液及びキトサン酸性溶液よりなる処理液のうちの2種又は3種の処理液を用いるが、処理液に含まれるカチオン化改質剤の1つは、疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤であり、その構造は一般式(1)

【化1】

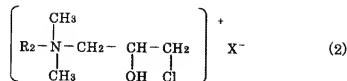


(但し、R<sub>1</sub>は炭素数が8～18のアルキル基、フェニル基又はフェニルメチル基であり、Xはハロゲン基である。)で示され、例えば、3-クロロ-2-ヒドロキシジメチルドデシルアンモニウムクロライドが挙げられ、商品名としてCDDA〔四日市合成(株)製〕、HLA〔阪本薬品工業(株)製〕があり、これらを用いることができる。

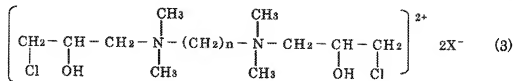
【0009】

また、処理液に含まれるカチオン化改質剤の1つは、疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤であり、その構造は一般式(2)

【化2】



【化3】



(但し、Xはハロゲン基であり、nは2～12の整数を表す。)で示され、一般式(2)の化合物としては、例えば、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドが挙げられ、商品名としてカチオンマスターC〔四日市合成(株)製〕、COPA-60〔三菱ガス化学(株)製〕、ワイステックスN-50〔ナガセテムテックス(株)製〕があり、これらを用いることができる。また、一般式(3)の化合物としては、例えば、1,6ビス-(3-クロロ-2-ヒドロキシジメチルアンモニウム)ヘキサジクロライドが挙げられ、商品名としてカチオンノUKがあり、これを用いることができる。

【0010】

また、処理液に含まれる改質剤の1つは、キトサン酸性溶液であり、溶質材料であるキトサンが脱アセチル化度75%以上のもので、平均分子量が1万から30万の範囲から任意に選択でき、溶媒に用いる酸は蟻酸、酢酸、乳酸、クエン酸、アジピン酸、グルコン酸、酒石酸などの有機酸から選ばれるが酢酸を用いるのが一般的である。上述のキトサンと有機酸を用いて定法に従ってキトサン酸性溶液を得ることができる。

本発明の改質剤を含む処理液の1つは疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤と、ミネラルターベンと界面活性剤と糊剤と水からなるエマルジョン糊と、反応触媒と、水との混合物であり、1つは、疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤と、ミネラルターベンと界面活性剤と糊剤と水からなるエマルジョン糊と、反応触媒と、水との混合物であり、1つはキトサン酸性溶液と、ミネラルターベンと界面活性剤と糊剤と水からなるエマルジョン糊と、水との混合物であり、これらの3種類の処理液から任意の2種類又は3種類すべての処理液を選択し用いることができる。

【0011】

エマルジョン糊に用いられる界面活性剤は、水とミネラルターベンを乳化するのに用いる一般の染染用乳化剤の中から用いることができ、また、糊剤は、水に溶解した水溶液として用いカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、グアーガム、ブリテイッシュガム、トラガントガム、ヒドロキシオキシエチルセルロース等の中から用いることができ、また、反応触媒は水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ金属化合物、または、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土金属化合物を用いることができるが、取扱いが容易で、水溶液がアルカリである、アルカリ金属化合物水溶液を用いるのが好ましく、pH1.1～1.3、5とする量を用いることができる。

【0012】

本発明の疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤の処理温度は、特に限定されないが目

的とする改質部分と未改質部分の濃淡差に応じて、 $6.0\text{ g/l} \sim 120.0\text{ g/l}$ の範囲で適宜設定することができる。処理濃度が $6.0\text{ g/l}$ 未満の場合はカチオン基の導入が少なくなるので未改質部分との間で同色相の濃淡の差が小さくなり好ましくなく、 $120.0\text{ g/l}$ を超える場合は濃く染色される改質部分のカチオン化改質剤の反応量が飽和されるのに対して、淡く染色される未改質部分のカチオン化改質剤の反応量が多くなる結果、同色相の濃淡差が小さくなるので好ましくない。

【0013】

また、本発明の疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤の処理濃度は、特に限定されないが目的とする改質部分と未改質部分の濃淡差に応じて、一般式(2)のカチオン化改質剤の場合は $2.0\text{ g/l} \sim 50.0\text{ g/l}$ 、一般式(3)のカチオン化改質剤の場合は $6.0\text{ g/l} \sim 120.0\text{ g/l}$ の範囲で適宜設定することができる。処理濃度が下限の $2.0\text{ g/l}$ あるいは $6.0\text{ g/l}$ 未満の場合はカチオン基の導入が少なくなるので未改質部分との間で同色相の濃淡の差が小さくなり好ましくなく、処理濃度が上限の $50.0\text{ g/l}$ あるいは $120.0\text{ g/l}$ を超える場合は濃く染色される改質部分のカチオン化改質剤の反応量が飽和されるのに対して、淡く染色される未改質部分のカチオン化改質剤の反応量が多くなる結果、同色相の濃淡差が小さくなるので好ましくない。

また、本発明のキトサン酸性溶液の処理濃度は、特に限定されないが目的とする改質部分と未改質部分の濃淡差に応じて $0.3 \sim 6.0\%$ の範囲で適宜設定することができる。キトサン濃度が $0.3\%$ 未満では、用いる反応染料の濃度が低くなるほど改質部分と未改質部分の染色性に差が小さくなるので好ましくなく、キトサン濃度が $6.0\%$ 以上では、キトサン濃度を増量しても改質部分と未改質部分の染色性の差が大きくなる。

【0014】

本発明の疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤、または、疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤と、ミネラルターベンと界面活性剤と糊剤と水からなるエマルジョン糊と、反応触媒と、水との混合物であるカチオン化改質剤を含む処理液の調液方法は、先ずミネラルターベンと捺染用乳化剤と水でエマルジョン糊を製造した後、エマルジョン糊に $5 \sim 15\%$ の予め調整済みの糊剤溶解溶液を加えて攪拌し、次いで、所定の濃度に混合カチオン化改質剤溶液を加えて攪拌しながら反応触媒を加えて、最後に残量の水を加えて $100\%$ として完成させる。

【0015】

本発明のキトサン酸性溶液と、ミネラルターベンと界面活性剤と糊剤と水からなるエマルジョン糊と、水との混合物であるキトサン酸性溶液を含む処理液の調液方法は、用いるキトサン酸性溶液の粘度によって2つの方法を採用。先ずミネラルターベンと捺染用乳化剤と水でエマルジョン糊を製造した後、キトサン酸性溶液の粘度が $3\text{万センチポイズ}$ 未満の場合には、キトサン酸性溶液にエマルジョン糊を加えて攪拌し、最後に残量の水を加えて $100\%$ として完成させる。キトサン酸性溶液の粘度が $3\text{万センチポイズ}$ 以上の場合にはキトサン酸性溶液にエマルジョン糊と予め溶解させておいた糊剤水溶液を $5$ から $15\%$ を加えて攪拌し、最後に残量の水を加えて $100\%$ として完成させる。粘度が $3\text{万センチポイズ}$ 以上になるとキトサンの流動性が劣る為キトサン酸性溶液を含む処理液の操作性が低下するので、糊剤を添加してキトサン酸性溶液を含む処理液の流動性を変え操作性を向上させる必要がある。

【0016】

本発明のセルロース系繊維布帛の捺染方法は先ず、前処理として布帛に疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤を含む処理液、疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤を含む処理液及びキトサン酸性溶液を含む処理液から選ばれる2種又は3種の処理液を模様状に印捺した後、乾燥し、次いで熱処理し、洗浄、乾燥後、所定の幅に幅出しする。

印捺はフラットスクリーン捺染機、ロータリースクリーン捺染機、ローラー捺染機を用いる機械捺染でも手捺染でもよく、目的に応じて好適に用いることができる。手捺染の場合には乾燥終了後、熱処理工程に進む。

熱処理は、温度 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 、時間 $10 \sim 15$ 分間の条件で、ループスチーマー等

の一般の機械染染に用いられる熱処理機等を用いることができる。

熱処理終了後のセルロース系繊維布帛には、カチオン化改質剤から誘導された未反応生成物とアルカリ反応触媒と微量と水溶性の地張剤が残留しているため、洗浄して残留物を洗い流し、乾燥した後、幅出しを行い、前処理を完了する。

熱処理後の洗浄、乾燥は、通常の洗浄法に従い、拭布状で洗浄処理できる一般の機械染染に使用される水洗機等を用いることができる。

【0017】

本発明の着色染料は、2種類以上の反応染料と、ミネラルターベンと界面活性剤と水からなるエマルジョン糊と水との混合物を用いる。その調液方法は、まずミネラルターベンと染料用乳化剤と水でエマルジョン糊を製造した後、着色染料糊全量の65～75%のエマルジョン糊と所定量の反応染料を加えて攪拌しながら残量の水を加えて100%として完成させる。

スキージ裏の着色染料糊のたれあとによる染斑である糊たれ（雨ふり）の発生を防ぐ為の着色染料糊の場合には、2種類以上の反応染料と、ミネラルターベンと界面活性剤と糊剤と水からなるエマルジョン糊と、水との混合物を用いる。その調液方法は、着色染料糊全量の5～65%のエマルジョン糊と、5～15%の予め調整済みの糊剤溶解溶液を加えた後、2種類以上の所定量の反応染料を加えて攪拌しながら、残量の水を加えて100%として完成させる。

【0018】

また、特殊の着色染料糊として、2種類以上の反応染料と、ミネラルターベンと界面活性剤と糊剤と水からなるエマルジョン糊と、染料助剤と、水との混合物を用いることができる。反応染料を用いる通常の染料方法で用いられる染料助剤としては、尿素及び重炭酸ナトリウムが用いられるが、反応染料の固着量に影響を与えるアルカリ成分である重炭酸ナトリウムを任意の50%以上減量した特殊の着色染料糊を用いることで、カチオン化改質した部分と未改質の部分の染着差が増し、深みのある模様を形成することができる。アルカリ成分である重炭酸ナトリウムを通常の使用量用いると、カチオン化改質した部分と未改質の部分には染着差がなく、どちらも均一に染着される。

次いで、着色染料糊を模様状に印染した後、マスキング処理糊を全面に印染、乾燥、熱処理、洗浄、乾燥して染染工程を終了する。

着色染料後の熱処理は温度100～110℃、時間10分間の条件で、ループスチーマー等の一般の機械染染に使用される熱処理機等を用いることができる。

熱処理後の洗浄、乾燥は、通常の反応染料の洗浄法に従い、拭布状で洗浄処理できる一般の機械染染に使用される水洗機等を用いることができる。

また、着色染料の工程では直接染料法に限らず、防染法や抜染法も併用可能である。

染染工程が終了した被染物は仕上り油剤処理等の工程に移るが、これらの工程は特に限定されるものではなく一般的に用いられている方法で行うことができる。

【実施例】

【0019】

以下、本発明について実施例により具体的に説明するが、本発明はこの範囲に限定されるものではない。

〔実施例1〕

ヒドロキシメチルセルロース〔商品名：ファインガムHE-S、第一工業製薬株式会社製〕120gを60℃の温湯に溶解させ2000mlのヒドロキシメチルセルロース溶解溶液を調整した。

該ヒドロキシメチルセルロース溶解溶液1500mlとミネラルターベン〔商品名：ヘガゾール3040、エクソンモービル株式会社製〕900ml、界面活性剤〔商品名：ビスコンN-60、新中村化学工業株式会社製〕90gを攪拌しながら水を加え攪拌しながら3000mlのカチオン化改質剤用エマルジョン糊を製造した。

該カチオン化改質剤用エマルジョン糊800mlに疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤である3-クロロ-2-ヒドロキシメチルデシルアンモニウムクロライド〔商品

名：CDDA、四日市合成（株）製）100g、反応触媒（商品名：試薬水酸化ナトリウム36％水溶液、関東化学（株）製）30gを加えて攪拌し、水を加えて1000mlの疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤10％を含む処理液を製造した。

別に、カチオン化改質剤用エマルジョン糊800mlに疎水基の構成率の低い1,6ビス-（3-クロロ-2-ヒドロキシジメチルアンモニウム）ヘキサジクロライド（商品名：カチオンU.K.、一方社油脂工業（株）製）100g、反応触媒（商品名：試薬水酸化ナトリウム36％水溶液、関東化学（株）製）30gを加えて攪拌し、水を加えて1000mlの疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤10％を含む処理液を製造した。

【0020】

通常の条件で毛焼・糊抜・精練・漂白・マーセライズした綿100％の平織物（14.75tex×14.75tex/90本/インチ×100本/インチ）を全幅で長さ方向50cmの大きさに切り取って試料とした。

試料を溶剤性感熱型バーネット型地張剤（商品名：MCポリマーPS、MCポリマーPH、村山研究所製）1：1配合品を塗布した捺染ベルト上に貼付した後、1000メッシュの試験用フラットスクリーン型枠を用いて幅3cmの横ストライプ状の地紋柄模様を疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤10％を含む処理液、疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤10％を含む処理液の順に印捺した後、シリンドラ乾燥した。次いで、カチオン化改質剤が印捺された試料を、アリオリ社製ルースターマーを用いて温度103℃、時間10分間熱処理した後、株式会社山東鐵工所製10槽水洗・乾燥機を用いて温度90℃、速度80m/分で処理し、前処理した試料を得た。

ミネラルターベン1500ml、界面活性剤（商品名：ビスコンDN-60、新中村化学工業株式会社製）150g、界面活性剤（商品名：ダイナモックER、大日精化学工業株式会社製）60gに水を加え攪拌しながら3000mlの着色捺染用エマルジョン糊を製造した。

【0021】

別に、アルギン酸ナトリウム（商品名：キミカルギンB-3、株式会社キミカ製）40gを60℃の温湯に溶解させ1000mlのアルギン酸ナトリウム溶解溶液を調整した。このアルギン酸ナトリウム4％溶解溶液を500ml、ミネラルターベン300ml、界面活性剤（商品名：ビスコンDN-60、新中村化学工業株式会社製）30g、原素（商品名：粒状尿素、日産化学工業株式会社製）50g、重炭酸ナトリウム（商品名：一般工業用重炭酸ナトリウムKF、旭硝子株式会社製）10gを攪拌しながら水を加え、1000mlの特殊着色捺染糊エマルジョンを製造した。この特殊着色捺染糊エマルジョン中の捺染助剤であるアルカリ成分の重炭酸ナトリウムは、通常より75％減量されたものである。

【0022】

青緑色捺染糊処方として、着色捺染用エマルジョン糊350mlに黄色反応染料（商品名：カヤシオン イエロー PN-3R リキッド33）1.5g、青色反応染料（商品名：カヤシオン ターコイズ P-3GF リキッド33）3.0g、黒色反応染料（商品名：カヤシオン ブラック P-GS リキッド40）1.0gを加えて攪拌し、水を加えて500mlの青緑色捺染糊を製造した。

紫色捺染糊処方として、着色捺染用エマルジョン糊350mlに赤色反応染料（商品名：KPCION RED P-4B 25%LIQUID）4.5g、青色反応染料（商品名：KPCION BLUE P-3RH 40%LIQUID）20.0g、黒色反応染料（商品名：カヤシオン ブラック P-GS リキッド40）1.5gを加えて攪拌し、水を加えて500mlの紫色捺染糊を製造した。

黄土色捺染糊処方として、着色捺染用エマルジョン糊350mlに黄色反応染料（商品名：カヤシオン イエロー PN-3R リキッド33）9.0g、赤色反応染料（商品名：カヤシオン スカーレット P-NA リキッド33）3.5g、黒色反応染料（商品名：カヤシオン ブラック P-GS リキッド40）2.0gを加えて攪拌し、水を加えて500mlの青緑色捺染糊を製造した。



赤色捺染糊処方として、特殊着色捺染糊エマルジョン350mlに赤色反応染料〔商品名：K P C I O N R E D P - 4 B 25% L I Q U I D 〕10.0g、黒色反応染料〔商品名：カヤシオン ブラック P - G S リキッド40〕1.0gを加えて攪拌し、水を加えて500mlの赤色捺染糊を製造した。

【0023】

マスキング処理糊処方として、カチオン化改質剤用エマルジョン糊400mlにマスキング剤〔商品名：5MA-51、一方社油脂工業株式会社製〕50gを加え攪拌し、水を加えて500mlのマスキング処理糊を製造した。

前処理した試料を、溶剤性感熱型バーネット型地張剤を塗布した捺染ベルト上に貼付した後、1000メシの試験用フラットスクリーン型枠を用いて縦ストライプ状のベタ柄模様を青緑色捺染糊、紫色捺染糊、黄土色捺染糊、青緑色捺染糊、赤色捺染糊の順に印染した後、マスキング処理糊を全面に印染し、シリンドラ乾燥した。次いで、4色の着色捺染糊が印染された試料を、アリオリ社製ルーブスチーマーを用いて温度103℃、時間10分間熱処理した後、株式会社山東鐵工所製10槽水洗・乾燥機を用いて温度90℃、速度80m/分で処理し、地紋柄2種類と4色の着色捺染糊により染着された2種の横ストライプ地紋柄と4色の縦ストライプが交差する8階調の色調を持つ試料を得た。

得られた2種の横ストライプ地紋柄と4色の縦ストライプが交差する8階調の外観色調を表1に示した。

【0024】

【表1】

		縦ストライプ柄				
		青緑色捺染糊	紫色捺染糊	黄土色捺染糊	赤色捺染糊	
横ストライプ地紋柄	疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤10%処理液	改質部分	濃い青緑色	濃い青色	濃い黄褐色	濃い赤褐色
		未改質部分	淡い青緑色	淡い紫色	淡い肌色	淡いピンク色
	疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤10%処理液	改質部分	濃い黄褐色味の緑色	濃い紫色	濃い黄土色	濃い赤色
		未改質部分	淡い青緑色	淡い紫色	淡い肌色	淡いピンク色

表1に示す如く、疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤を用いて改質した部分の外観色調と疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤を用いて改質した部分の外観色調とは、明らかに色相が異なるのに対して、処理濃度の異なる疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤を用いて改質した部分の外観色調は同一色相で濃度差のある8階調の色調を持つ試料が得られた。得られた試料は品位に優れ、非常に妙味を持った柄模様を形成した。

【0025】

〔実施例2〕

実施例1と同一の方法で疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤10%を含む処理液と疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤10%を含む処理液を夫々1000ml製造した。

更に該カチオン化改質剤用エマルジョン糊700mlに、脱アセチル化度80%、平均分子量1万のキトサンを用いて、キトサン濃度が2.0重量%となるように10重量%酢酸水溶液に溶解したキトサン酢酸塩水溶液300gを加えて攪拌し1000mlのキトサン6%を含む処理液を製造した。

通常の条件で毛焼・糊抜・精練・漂白・マーセライズした綿100%の平織物(14.75tex×14.75tex/90本/インチ×100本/インチ)を全幅で長さ方向50cmの大きさに切り取って試料とした。

試料を溶剤性感熱型バーネット型地張剤〔商品名：MCポリマーPS、MCポリマーP

H、村山研究所製) 1:1配合品を塗布した捺染ベルト上に貼付した後、1000メシの試験用フラットスクリーン型枠を用いて幅3cmの縦ストライプ状の地紋柄模様を疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤10%を含む処理液、疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤10%を含む処理液、キトサン6%を含む処理液の順に印捺した後、シリンダー乾燥した。次いで、改質剤が印捺された試料を、アリオリ社製ループスチーマーを用いて温度103℃、時間10分間熱処理した後、株式会社山東鐵工所製10槽水洗・乾燥機を用いて温度90℃、速度80m/分で処理し、前処理した試料を得た。

【0026】

次に実施例1と同一の方法で3000mlの着色捺染用エマルジョン類と、1000mlの特殊着色捺染用エマルジョンを製造した。

更に、実施例1と同一の方法で青緑色捺染糊、紫色捺染糊、黄土色捺染糊、赤色捺染糊及びマスキング処理糊を夫々500ml製造した。

前処理した試料を、溶剤性感熱型パーメント型地張柄を塗布した捺染ベルト上に貼付した後、1000メシの試験用フラットスクリーン型枠を用いて縦ストライプ状のベタ柄模様を青緑色捺染糊、紫色捺染糊、黄土色捺染糊、青緑色捺染糊、赤色捺染糊の順に印捺した後、マスキング処理糊を全面に印捺し、シリンダー乾燥した。次いで、4色の着色捺染糊が印捺された試料を、アリオリ社製ループスチーマーを用いて温度103℃、時間10分間熱処理した後、株式会社山東鐵工所製10槽水洗・乾燥機を用いて温度90℃、速度80m/分で処理し、地紋柄3種類と4色の着色捺染糊により染着された3種の縦ストライプ地紋柄と4色の縦ストライプが交差する12階調の色調を持つ試料を得た。

得られた12階調の外観色調を表2に示した。

【0027】

【表2】

		縦ストライプ柄				
		青緑色捺染糊	紫色捺染糊	黄土色捺染糊	赤色捺染糊	
縦ストライプ地紋柄	疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤10%を含む処理液	改質部分	濃い青緑色	濃い青色	濃い黄褐色	濃い赤褐色
		未改質部分	淡い青緑色	淡い紫色	淡い肌色	淡いピンク色
	疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤10%を含む処理液	改質部分	濃い黄味の緑色	濃い紫色	濃い黄土色	濃い赤色
		未改質部分	淡い青緑色	淡い紫色	淡い肌色	淡いピンク色
	キトサン6%を含む処理液	改質部分	やや濃い青味の緑色	やや濃い紫色	やや濃い黄土色	やや濃い赤色
		未改質部分	淡い青緑色	淡い紫色	淡い肌色	淡いピンク色

【0028】

表2に示す如く、疎水基の構成率の高いカチオン化改質剤を用いて改質した部分の外観色調と疎水基の構成率の低いカチオン化改質剤を用いて改質した部分の外観色調とでは、染着濃度はほぼ同程度で明らかに色相が異なるのに対して、キトサン6%を用いて改質した部分の染着濃度はカチオン化改質剤を用いて改質した部分と比べて低く色相が異なった被染物が得られた。被染物の外観色調は、改質部分は濃色2本とやや濃色1本の3本の縦ストライプ状地紋柄に、青緑色、紫色、黄土色、赤色の4色の縦ストライプ柄が交差した濃度差のある12階調の色調を持つ試料が得られた。得られた試料は品位に優れ、非常に妙味を持った柄模様を形成した。

【産業上の利用可能性】

【0029】

本発明の捺染方法で得られた被染物は、用いた改質剤の種類によって異なる色相を示し、且つ、改質部分と未改質部分が濃淡差を持って染着し、被染物の外観色調を複雑に表現することを可能とするものであり、捺染工業の発展に大いに寄与できる。

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

D 0 6 P 5/00 1 2 2

D 0 6 P 5/22 B

JP 2005-273,108 A

---

Job No.: 1505-118834

Ref.: JP2005273108A

Translated from Japanese by the McElroy Translation Company

800-531-9977

customerservice@mcelroytranslation.com

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. P2005-273108A

Int. Cl. <sup>7</sup> :	D 06 P 3/66 D 06 P 1/48 D 06 P 1/66 D 06 P 5/00 D 06 P 5/22
Filing No.:	P2004-91498
Filing Date:	March 26, 2004
Publication Date:	October 6, 2005
No. of Claims:	2 (Total of 12 pages; OL)
Examination Request:	Not filed

METHOD FOR PRINTING CELLULOSIC FIBER CLOTH

Inventor:	Makoto Kawamura 2-6-28 Nishi Takamatsu Wakayama-shi
Applicant:	000005359 Fuji Boseki Co., Ltd. 1-18-12 Ningyo-cho Nihonbashi, Chuo-ku Tokyo
Agents:	100068124 Katsumi Ohno, patent attorney  100073117 Reiko Ohno, patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

## Abstract

### Problem

To partially modify a cellulosic fiber cloth to obtain a cloth having a complex appearance by printing two or more different kinds of printing pastes.

### Means to solve

A cellulosic fiber cloth having an appearance with a complex color tone obtained by printing each of two or three kinds of treatment liquids selected from a treatment liquid containing a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group, a treatment liquid containing a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group and a treatment liquid containing an acidic chitosan solution in a pattern on the cellulosic fiber cloth and then printing colored printing pastes containing two or more different kinds of reactive dyes in a pattern.

### Claims

1. A method for printing a cellulosic fiber cloth consisting of printing each of two or three kinds of treatment liquids selected from a treatment liquid containing a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group, a treatment liquid containing a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group and a treatment liquid containing an acidic chitosan solution in a pattern on the cellulosic fiber cloth followed by further printing colored printing pastes containing two or more different kinds of reactive dyes in a pattern.

2. The method for printing a cellulosic fiber cloth described in Claim 1 in which the aforementioned cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group is a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group that is shown in general formula (1) below,

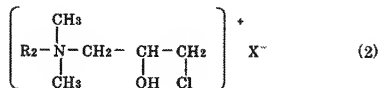
### Chemical formula 1



(where, R<sub>1</sub> is an alkyl group, phenyl group or phenylmethyl group with the number of carbon atoms in the range of 8-18 and X is a halogen group), and the aforementioned cationic modifier

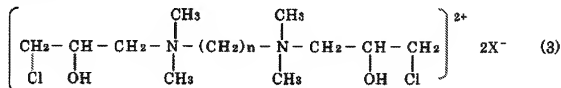
having a low percentage of a hydrophobic group is a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group that is shown in general formula (2) below,

Chemical formula 2



(where, R<sub>2</sub> is an alkyl group with the number of carbon atoms in the range of 1-3, and X is a halogen group) or general formula (3) below,

Chemical formula 3



(where X is a halogen group and n is an integer in the range of 2-12).

### Detailed explanation of the invention

#### Technical field of the invention

[0001]

The present invention pertains to a method for providing a complex printed design on a cellulosic fiber cloth utilizing a cationic treatment and a modification treatment for the cellulosic fiber.

#### Prior art

[0002]

As a machine dyeing method used for continuously forming a variety of designs on cloth in a short time, a printing method consisting of printing colored printing pastes containing dyes using a flat screen printing machine, rotary screen printing machine, or roller printing machine is known. In the aforementioned methods, the number of colors that can be used for expression of designs is limited according to the number of patterns loaded onto the printing machine. For



example, when the number of patterns that can be used is ten, in general, a design with ten different colors is possible when a standard direct printing method is used; however, a printing method consisting of printing a printing paste that does not include a dye is used to form a design, and then, printing a colored printing paste containing a dye onto the aforementioned printed area and the non-printed area is used as an example of a special resist printing method, the part of the design printed with a colorless printing paste that does not include a dye forms a lighter color in comparison to the part of the design not printed with a colorless printing paste that does not include a dye, and as a result, design expression of eighteen colors consisting of dark colors and light colors for a maximum of nine colors is possible.

[0003]

Furthermore, a method consisting of first forming a cationic agent into a design followed by coloring has been disclosed (see Patent Reference No. 1 for further information), and according to the aforementioned method, the part of the design modified with the cation forms a dark color when a colored printing paste containing an alkali, a urea, and a reactive dye is used and the part of the design not modified has a light color and forming of a multicolor design is possible. In addition, as a multicolor printing method based on the inkjet printing system, a multicolor printing method consisting of selecting a cationic agent and/or a dyeing agent to form two or more different darknesses according to the color gradation desired has been disclosed (see Patent Reference No. 2 for further information). However, in the aforementioned methods, a difference between a lightness and darkness for a single color is made possible using one kind of cationic modifier and it is not possible to express differences in lightness and darkness for two different colors or three different colors.

#### Patent Reference No. 1

Japanese Kokai Patent Application No. Sho 63[1988]-85186 (lines 2-12 of the lower left column of page 2)

#### Patent Reference No. 2

Japanese Kokai Patent Application No. Hei 06[1994]-207383 (lines 45-49 of column 3 of page 3)

Disclosure of the invention

Problems to be solved by the invention

[0004]

The objective of the present invention is to provide a method for printing consisting of partially modifying a cellulosic fiber cloth with two different kinds of cationic modifiers and printing colored printing pastes containing two or more reactive dyes to express the modified part and the unmodified part using differences in darkness and lightness for two colors or three colors.

Means to solve the problems

[0005]

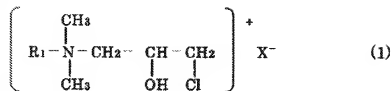
As a result of much research conducted by the inventors of the present application in an effort to eliminate the aforementioned existing problem, the researchers discovered that a printed part is modified when two or three kinds of treatment liquids selected from a treatment liquid containing a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group, a treatment liquid containing a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group, and a treatment liquid containing an acidic chitosan solution are printed and a heat-treatment is provided, and that the modified part can be dyed to form two colors or three colors comprising dark colors when a colored printing paste containing two or more different kinds of reactive dyes are printed and the unmodified part is dyed a light color or is not dyed at all.

[0006]

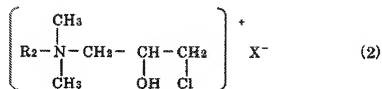
That is, the first claim of the present invention is a method for printing a cellulosic fiber cloth consisting of printing each of two or three kinds of treatment liquids selected from a treatment liquid containing a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group, a treatment liquid containing a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group, and a treatment liquid containing an acidic chitosan solution in a pattern on the cellulosic fiber cloth, followed by further printing colored printing pastes containing two or more different kinds of reactive dyes in a pattern.

The second claim of the present invention is a method for printing of a cellulosic fiber cloth in which the modifier used as a treatment liquid containing a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group is a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group that is shown in general formula (1) below,

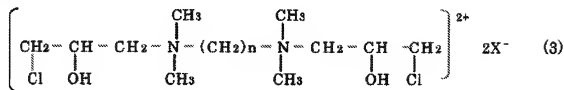
Chemical formula 1



Chemical formula 2



Chemical formula 3



(where X is a halogen group and n is an integer in the range of 2-12).

Effect of the invention

[0007]

In the present invention, first, the surface area of the cellulosic fiber cloth is modified with two or three kinds of modifiers to provide a difference in dye affinity for the modified part and the unmodified part, and then, printing is done with a colored printing paste containing two or more different kinds of reactive dye to dye the modified part to form a dark color comprising two colors or three colors and the unmodified part is dyed to form light colors or is not colored at all, and as a result, formation of a multicolored dyed cloth is possible.

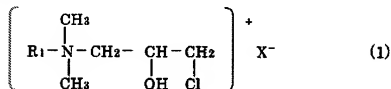
Desirable embodiment of the invention

[0008]

The cellulosic fiber cloth used in the present invention is made of a raw material consisting of plant fibers such as cotton or linen or a recycled cellulose fiber such as viscose rayon, copper ammonia rayon, and solvent-spun cellulose fibers, Furthermore, woven or knitted materials made of spun yarn of one kind or of a combination of two or more different kinds of fibers or a woven or knitted material made of a combination of two or more different kinds of single-fiber materials, etc., may be used according to the objective.

Furthermore, in the present invention, two kinds or three kinds of treatment liquids among treatment liquids containing two different kinds of modifiers and a treatment liquid containing an acidic chitosan solution are used, and one of the cationic modifiers included in the treatment liquid is a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group, and the structure can be shown by general formula (1) below

Chemical formula 1

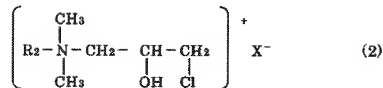


(where, R<sub>1</sub> is an alkyl group, phenyl group or phenylmethyl group with carbon atoms in a range of 8-18 and X is a halogen group), and for example, 3-chloro-2-hydroxy-dimethyl-dodecylammonium chloride, can be mentioned, and modifiers known by the trade name CDDA [Product of Yokkaichi Gosei Co., Ltd.] and HLA [Product of Sakamoto Chemical Industry Co., Ltd.] can be used successfully.

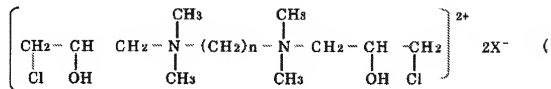
[0009]

Furthermore, one of the cationic modifiers included in the treatment liquid is a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group, and the structure can be shown by general formula (2) below

Chemical formula 2



Chemical formula 3



(where X is a halogen group and n is an integer in the range of 2-12), and as for the compound shown in general formula (2), for example, 3-chloro-2-hydroxypropyl-trimethylammonium chloride can be mentioned, and those known by the product names Cation Master C [transliteration] [Product of Yokkaichi Gosei Co., Ltd.], COPA-60 [Product of Mitsubishi Gas and Chemicals Co., Ltd.], Y-Stex N-50 [transliteration] [Product of Nagase Chem-Tec Co., Ltd.], etc., can be used successfully. Furthermore, for the compound shown in general formula (3), for example, 1,6-bis-(3-chloro-2-hydroxy-dimethylammonium)hexane dichloride can be mentioned, and a compound known by the trade name Cationon UK [transliteration] can be used successfully.

[0010]

In this case, one of the modifiers included in the aforementioned treatment liquid is an acidic chitosan solution selected freely from among chitosans used as solvents and having a deacetylation degree of at least 75% and having a mean molecular weight in the range of 10,000-300,000. Furthermore, the acid used in the solvent in this case is selected from among organic acids such as formic acid, acetic acid, lactic acid, citric acid, adipic acid, gluconic acid and tartaric acid, but, in general, acetic acid is used. Production of an acidic chitosan solution is made possible using the aforementioned chitosans and organic acids by means of standard methods. One treatment liquid containing the modifier of the present invention is a mixture consisting of an emulsion paste comprised of a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group, a mineral terpene, a surfactant and a sizing agent, a reactive catalyst and water; another is a mixture consisting of an emulsion paste comprised of a cationic modifier

having a low percentage of a hydrophobic group, a mineral terpene, a surfactant, a sizing agent and water, and another is a mixture consisting of an emulsion paste comprised of an acidic chitosan solution, a mineral terpene, a surfactant, a sizing agent and water, and two of the given kinds of treatment liquids or all three kinds of treatment liquids are selected and used effectively in the present invention.

[0011]

In this case, the surfactant used in the emulsion paste can be selected from among standard emulsions for printing used for emulsification of water and the mineral terpene; furthermore, the sizing agent is used in the form of an aqueous solution dissolved in water and can be selected from among carboxymethylcellulose, hydroxymethylcellulose, hydroxyethylcellulose, methylcellulose, sodium alginate, guar gum, British gum, tragacanth gum, hydroxyoxyethylcellulose, etc. Furthermore, the reactive catalyst can be selected from among alkali metal compounds such as lithium hydroxide, potassium hydroxide, sodium hydroxide, potassium carbonate and sodium carbonate or alkaline earth metal compounds such as calcium hydroxide and magnesium hydroxide and all of the aforementioned compounds can be used effectively. The use of alkaline earth metal compounds is especially desirable in this case, from the standpoint of ease of handling and forming an alkaline solution and an amount capable of forming a pH in the range of 11-13.5 is used.

[0012]

The concentration of the treatment liquid containing the cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group used in the present invention is not especially limited and can be selected from the range of 6.0 g/L-120.0 g/L according to the difference in density between the part to be modified and the unmodified part. If the treatment concentration is 6.0 g/L or lower, the difference in density of the same color from the unmodified area is insignificant since the amount of cationic group introduced is reduced; on the other hand, if the aforementioned concentration is 120.0 g/L, the proportion of the reactive portion of the cationic modifier in the unmodified part to be dyed to a light color is increased, and as a result, the difference in density for the same color is reduced, and both of the aforementioned cases are undesirable.

[0013]

Furthermore, the concentration of the treatment liquid of the cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group used in the present invention is not especially limited, and a concentration in the range of 2.0 g/L-50.0 g/L can be used when the cationic modifier shown in general formula (2) is used and a concentration in the range of 6.0 g/L-120.0 g/L can be

used when the cationic modifier shown in general formula (3) is used according to the desired difference in the density of the target modified part and unmodified part. If the concentration of the treatment liquid is lower than the lower limit of 2.0 g/L or 6.0 g/L, the difference in the density of the same color between the modified part and the unmodified part becomes insignificant as a result of the reduced proportion of introduced cationic group; on the other hand, if the concentration of the treatment liquid is higher than the upper limit of 50.0 g/L or 120 g/L, the reaction proportion of the cationic modifier at the modified part to be dyed at a high density reaches saturation and, at the same time, the reaction proportion of the cationic modifier at the unmodified part to be dyed at a low density is increased, and as a result, the difference in the density of the same color is insignificant, and both of the aforementioned cases are undesirable.

Furthermore, the treatment concentration of the acidic chitosan solution used in the present invention is not especially limited and, in general, it is selected in a range of 0.3-6.0% depending on the difference in density between the target modified part and the unmodified part. If the concentration of the chitosan is lower than 0.3%, the lower the reactive dye concentration used, the smaller the difference in the dye affinity between the modified part and the unmodified part, and on the other hand, if the chitosan concentration is higher than 6.0%, it is not possible to increase the difference in the dye affinity between the modified part and the unmodified part even if the concentration of the chitosan is increased, and both cases undesirable.

[0014]

As for the formulation method of the treatment liquid containing an emulsion paste comprised of a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group or a treatment liquid containing a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group, a mineral terpene, a surfactant, a sizing agent and water and a cationic modifier comprised of a mixture of a reactive dye and water of the present invention, first, formulation of an emulsion paste is carried out with mineral terpene, a printing emulsion and water; then, a pre-formulated solution in which a paste has been dissolved is added at a concentration in the range of 5-15% to the emulsion paste for mixing, and then, a cationic modifier solution suitable for a specific concentration level is added and a reactive catalyst is added while stirring, and finally, water is added to make 100%.

[0015]

For the formulation method of the treatment liquid of the present invention, that is, a treatment liquid containing an acidic chitosan solution comprised of a mixture of a mineral terpene, a surfactant, a sizing agent and water, two different methods can be used depending on the viscosity of the acidic chitosan solution used. First, an emulsion paste is obtained from a

mineral terpene, printing emulsion, and water, and if the viscosity of the acidic chitosan solution is 300,000 centipoise or lower, an emulsion paste is added to the aforementioned acidic chitosan solution for combination, and finally, water is added to make 100%. On the other hand, if the viscosity of the acidic chitosan solution is 300,000 centipoise or higher, 5-15% of a paste solution in which an emulsion paste has been previously dissolved is added to the acidic chitosan solution and finally, water is added to make 100%. If the resulting viscosity is 300,000 centipoise or higher, the flow property of the chitosan is inferior and the printability of the treatment liquid containing the acidic chitosan solution is reduced; thus, it is necessary to add a sizing agent to improve the flow property of the treatment liquid and to increase the printability.

[0016]

As for the printing method of the cellulosic fiber cloth of the present invention, first, as a pretreatment, two kinds or three kinds of treatment liquids selected from among a treatment liquid containing a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group, a treatment liquid containing a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group, and a treatment liquid containing an acidic chitosan solution are printed to form a design; then, drying is done, and then, a heat-treatment is provided. Furthermore, washing and drying are provided, and finally, tentering is conducted to form a specific width. As for the printing method used in this case, machine printing using a flat screen printing machine, a rotary screen printing machine, or a roller printing machine or a hand dyeing process may be used and the method is selected according to the purpose. If a hand dyeing process is used, a heat-treatment is also provided after the drying treatment.

In this case, the heat-treatment is conducted at a temperature in the range of 100-110°C for 10-15 min using a heat-treatment device commonly used for standard machine printing methods such as a loop steamer.

Furthermore, washing is provided for the cellulosic fiber cloth after the heat-treatment since a variety of impurities such as non-reactive reaction products, alkali reactive catalyst, adhesive paste and water-soluble extender derived from the cationic modifier are left behind in the obtained cellulosic fiber cloth. Furthermore, drying and tentering are also provided to complete the pretreatment. For the aforementioned washing and drying provided after the heat-treatment, a machine commonly used for water washing for standard machine printing where washing at full width is possible can also be used in this case.

[0017]

In the colored printing paste of the present invention, a mixture of at least two different kinds of reactive dyes, an emulsion paste comprised of a mineral terpene, a surfactant, and water



and of water is used. As for the formulation method used in this case, first, an emulsion paste is obtained from a mineral terpene, a printing emulsion and water. Then, 65-75% of the emulsion paste with respect to the total amount of the colored printing paste and a specific amount of reactive dye are added and then, water is added under stirring to make 100%.

In a colored printing paste used for prevention of running of paste (wetting) that causes irregular spots due to running of the colored printing paste on the back side of the squeegee, a mixture comprised of two or more different kinds of reactive dyes, an emulsion paste made of a mineral terpene, a surfactant, a sizing agent, and water is used. As for the formulation method used in this case, 55-65% of the emulsion paste with respect to the total amount of the colored printing paste, 5-15% of a previously prepared solution in which a sizing agent is dissolved is added, then a specific amount of two or more different kinds of reactive dyes is added, and then water is added under stirring to make 100%.

[0018]

Furthermore, as a special colored printing paste, a mixture comprised of two or more different kinds of reactive dyes, an emulsion paste made of a mineral terpene, a surfactant, a sizing agent and water, and a printing coagent and water can also be used. For the printing coagent used in a standard printing method that utilizes a reactive dye, urea and sodium bicarbonate can be used, and if a special colored printing paste with the amount of sodium bicarbonate used as an alkaline component reduced by at least 50% is used, the difference in the density at the cationic modified part and the unmodified part is increased. In this case, the formation of a complex appearance is possible. If a standard amount of sodium bicarbonate is used as an alkali component, the difference between the cationic modified part and the unmodified part is insignificant and a uniform print can be formed.

Furthermore, after printing the colored printing paste to form a design, a masking paste is printed onto the entire surface, and drying, a heat-treatment, and washing followed by drying are provided to complete the printing process.

The heat-treatment after color printing can be conducted at a temperature in the range of 100-110°C for 10 min using a standard heat-treatment machine commonly used for machine printing such as a loop steamer. Furthermore, the washing and drying after the heat-treatment can be provided by a standard washing machine commonly used for washing standard reactive dyes where the treatment is provided under full width.

Furthermore, the color printing method is not limited to the direct printing method and methods such as reserve printing and discharge style may also be used in combination.

After the printing process has been completed, a treatment such as a finishing treatment with oil, etc., is provided. The method used is not especially limited and standard widely-used methods can also be used in this case.

#### Application example

[0019]

The present invention will be explained further in specific terms with the application examples below, but the invention is not limited by these examples.

#### Application Example 1

120 g of hydroxymethylcellulose [Trade name: Fine Gum HE-S [transliteration], Product of Daichi Pharmaceutical Industry Co., Ltd.] were dissolved in warm water heated to 60°C to give 2000 mL of solution in which hydroxymethylcellulose was dissolved.

Water was then added while stirring was provided for a mixture comprised of 1500 mL of the aforementioned hydroxymethylcellulose, 900 mL of mineral terpene [Trade name: Pegasol 3040, Product of Exxon Mobil Co., Ltd.] and 90 g of a surfactant [Trade name: Biscon DN-60 [transliteration], Product of Shinnakamura Chemical Industry Co., Ltd.] to give 3000 mL of an emulsion paste for a cationic modifier as stirring was continued.

For 800 mL of the aforementioned emulsion paste for a cationic modifier, 100 g of a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group, 3-chloro-2-hydroxy-dimethyl-dodecylammonium chloride [Trade name: CDDA, Product of Yokkaichi Gosei Co., Ltd.], were added. Then 30 g of a reaction catalyst [Trade name: 36% sodium hydroxide reagent aqueous solution, Product of Kanto Chemical Co., Ltd.] were added, stirring was provided, and then water was added to give 1000 mL of a treatment liquid containing 10% of a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group. Meanwhile, for 800 mL of an emulsion paste for a cationic modifier, 100 g of a compound having a low percentage of a hydrophobic group, 1,6-bis-(3-chloro-2-hydroxy-dimethylammonium) hexane dichloride [Trade name: Cationon UK, Product of Ichikata Yushi Co., Ltd.], and 30 g of a reaction catalyst [Trade name: 36% sodium hydroxide reagent aqueous solution, Product of Kanto Chemical Co., Ltd.] were added. Furthermore, stirring was provided, and then water was further added to give 1000 mL of a treatment liquid containing 10% of a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group.

[0020]

A 100% cotton plain weave fabric (14.75 tex x 14.75 tex/90 fibers/inch x 100 fibers/inch), prepared by providing a variety of pretreatments such as singeing, desizing, refining, bleaching and mercerization, was cut to form a 50-cm length in the longitudinal direction with a full width to give a sample.

The aforementioned sample was then applied onto a printing belt coated with a solvent-based heat-sensitive permanent fabric extender [Trade names: MC Polymer PS, MC Polymer PH, Product of Murakami Research Co.] at a composition ratio of 1:1, a treatment liquid containing 10% of the cationic modifier having a high percentage of a of hydrophobic group and a treatment liquid containing 10% of the cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group were sequentially printed to form a pattern consisting of horizontal stripes with a width of 3 cm using a 1000-mesh flat screen frame, and cylinder] drying was carried out. Subsequently, a heat-treatment was further provided for the aforementioned sample printed with cationic modifiers by a loop steamer, a product of the Ariori Co. at a temperature of 103°C for 10 min. Furthermore, a treatment was further provided by a 10-drum washer and dryer of Santo Senko Co., Ltd. at a temperature of 90°C and at a speed of 80 m/min to give a pretreated sample.

Water was then added to a mixture comprised of 1500 mL of mineral terpene, 150 g of surfactant [Trade name: Biscon DN-60 [transliteration], Product of Shinnakamura Chemical Industry Co., Ltd.] and 60 g of a surfactant [Trade name: Dainamoc ER [transliteration], Product of Dainichiseika Industry Co., Ltd.] under stirring to give 3000 mL of an emulsion paste for a cationic modifier.

[0021]

Meanwhile, 40 g of sodium alginate [Trade name: Kimika Algin B-3 [transliteration], Product of Kimika Co., Ltd.] were dissolved in warm water heated to 60°C to give 1000 mL of a solution in which sodium alginate was dissolved. Water was then added while stirring was being provided for 500 mL of the aforementioned solution in which 4% of sodium alginate was dissolved, 300 mL of mineral terpene, 30 g of surfactant [Trade name: Biscon DN-60, Product of Shinnakamura Chemical Industry Co., Ltd.], 50 g of urea [Trade name: Granular Urea, Product of Nissan Chemical Industry Co., Ltd.] and 10 g of sodium bicarbonate [Trade name: Sodium KF, standard sodium bicarbonate for industrial use, Product of Asahi Glass and Chemical Co., Ltd.] to give 1000 mL of an emulsion printing paste for special colors. The amount of the alkali component, sodium bicarbonate, used as a printing coagent in the aforementioned emulsion printing paste for special colors was reduced by 75% from the amount commonly used for this purpose.

[0022]

For blue-green colored printing paste, 1.5 g of yellow reactive dye [Trade name: Kayasion Yellow PN-3R Liquid 33], 3.0 g of blue reactive dye [Trade name: Kayasion Turquoise P-3GF Liquid 33], and 10.0 g of black reactive dye [Trade name: Kayasion Black P-GS Liquid 40] were added to 350 mL of the emulsion paste for special color printing and stirred. Water was then added to make 500 mL of a blue-green printing paste.

Furthermore, for a purple printing paste, 4.5 g of red reactive dye [Trade name: KP CION RED P-4B 25% LIQUID], 20.0 g of blue reactive dye [Trade name: KP CION BLUE P-3RH 40% LIQUID] and 1.5 g of black reactive dye [Trade name: Kayasion Black P-GS Liquid 40] were added to 350 mL of the emulsion paste for special color printing and stirred. Water was then added to make 500 mL of a purple printing paste.

Furthermore, for ochre printing paste, 9.0 g of yellow reactive dye [Trade name: Kayasion Yellow PN-3R Liquid 33], 3.5 g of red reactive dye [Trade name: Kayasion Scarlet P-NA Liquid 33] and 2.0 g of black color reactive dye [Trade name: Kayasion Black P-GS Liquid 40] were added to 350 mL of the emulsion paste for special color printing and stirred. Water was then added to make 500 mL of a blue-green [sic; ochre] printing paste.

Finally, for red printing paste, 10.0 g of red reactive dye [Trade name: KP CION RED P-4B 25% LIQUID] and 1.0 g of black reactive dye [Trade name: Kayasion Black P-GS Liquid 40] were added to 350 mL of the emulsion paste for special color printing and stirred. Water was then added to make 500 mL of a red printing paste.

[0023]

For a masking paste, 50 g of masking agent [Trade name: 5MA-51, Product of Ichikata Yushi Co., Ltd.] were added to 400 mL of the emulsion paste for a cationic modifier and stirred. Water was then added to make 500 mL of masking paste.

The aforementioned pretreated sample was then placed on a printing belt coated with a solvent-based heat-sensitive permanent fabric extender. Then a solid design consisting of vertical stripes was sequentially printed with a blue-green printing paste, a purple printing paste, an ochre printing paste, a blue-green printing paste and a red printing paste using a 1000-mesh flat screen frame. Then a masking paste was coated over the entire surface and cylinder drying was provided. Subsequently, a heat-treatment was provided for the aforementioned sample printed with four different colored printing pastes using a loop steamer, a product of the Ariori Co., at a temperature of 103°C for 10 min. Furthermore, a treatment was provided by a 10-drum washer and dryer of Santo Senkojo Co., Ltd. at a temperature of 90°C and at a speed of 80 m/min to give a sample having eight gradations consisting of two horizontal stripe patterns that cross the

aforementioned four different color vertical stripe designs dyed with two different patterns and four colored printing pastes.

The colors of the eight gradations consisting of two horizontal stripe patterns that cross four different colored vertical stripe designs are shown in Table 1 below.

[0024]

Table 1

		縦ストライプ柄							
		青緑色染染液		藍色染染液		黄褐色染染液		赤色染染液	
横ストライプ地紋柄	疎水基の多いカチオン化改質剤 10%処理液	5	6	7	8	9	10	11	12
	改質部分	10	11	12	13	14	15	16	17
	未改質部分	5	6	7	8	9	10	11	12
	疎水基の低いカチオン化改質剤 10%処理液	10	11	12	13	14	15	16	17

- Key:
- Vertical stripe design
  - Blue-green printing paste
  - Purple printing paste
  - Ochre printing paste
  - Red printing paste
  - Horizontal stripe pattern
  - 10% treatment liquid of cationic modifier comprising high percentage of a hydrophobic group
  - Modified part
  - Dark blue-green color
  - Dark blue color
  - Dark yellowish-brown color
  - Dark reddish-brown color
  - Unmodified part
  - Light blue-green color
  - Light purple color
  - Light beige color
  - Light pink color
  - 10% treatment liquid of cationic modifier comprising a low percentage of a hydrophobic group
  - Dark yellowish-green color
  - Dark purple color
  - Dark ochre color
  - Dark red color

As shown in Table 1, the color hues of the parts modified with a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group and the parts modified with a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group are clearly different. However, the color hues of the parts modified with a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group with a different concentration of the treatment liquid are the same and a sample having a gradation of eight colors was obtained. The obtained sample had a sophisticated and very complex appearance.

[0025]

#### Application Example 2

1000 mL portions of a treatment liquid containing 10% of a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group and a treatment liquid containing 10% of a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group were prepared ahead of time according to the method described in Application Example 1.

Furthermore, 300 g of an aqueous solution of an acidic chitosan solution prepared by dissolving chitosan having a deacetylation degree of 80% and a mean molecular weight of 10,000 in an aqueous solution of 10 wt% acetic acid to form a chitosan concentration of 20.0 wt% were added to 700 mL of the aforementioned emulsion paste for cationic modifier and stirred to give a 1000 mL of treatment liquid containing 6% chitosan.

A 100% cotton plain weave fabric (14.75 tex x 14.75 tex/90 fibers/inch x 100 fibers/inch), prepared by providing a variety of pretreatments such as singeing, desizing, refining, bleaching and mercerization, was cut to form a 50 cm length in the longitudinal direction with full width to give a sample.

The aforementioned sample was then applied onto a printing belt coated with solvent-based heat-sensitive permanent fabric extenders [Trade names: MC Polymer PS, MC Polymer PH, Products of Murakami Research Co.] at a composition ratio of 1:1, a treatment liquid containing 10% of a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group and a treatment liquid containing 10% of a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group were sequentially printed to form a pattern consisting of horizontal stripes with a width of 3 cm using a 1000-mesh flat screen frame, and cylinder drying was carried out. Subsequently, a heat-treatment was further provided for the aforementioned sample printed with cationic modifiers by a loop steamer, a product of the Ariori Co., at a temperature of 103°C for 10 min furthermore, a treatment was further provided by a 10-drum washer and dryer of Santo Senkojo Co., Ltd. at a temperature of 90°C and at a speed of 80 m/min to give a pretreated sample.

[0026]

Subsequently, production of 3000 mL of an emulsion paste for a colored printing paste and 1000 mL of an emulsion for a special colored printing paste was carried out according to the method described in Application Example 1.

Furthermore, production of 500 mL of each of a blue-green printing paste, purple printing paste, ochre printing paste, red printing paste and masking paste was carried out.

The aforementioned sample provided with the pretreatment was then applied onto a printing belt coated with a solvent-based heat-sensitive permanent fabric extender. Then a solid design consisting of vertical stripes was sequentially printed with the blue-green printing paste, a purple printing paste, an ochre printing paste, a blue-green printing paste and a red printing paste using a 1000-mesh flat screen frame. Then a masking paste was coated onto the entire surface and cylinder drying was carried out. Subsequently, a heat-treatment was provided for the aforementioned sample printed with four different colored printing pastes using a loop steamer, a product of the Ariori Co. at a temperature of 103°C for 10 min. Furthermore, a treatment was further provided by a 10-drum washer and dryer of Santo Senkojo Co., Ltd. at a temperature of 90°C and at a speed of 80 m/min to give a sample having twelve gradations consisting of three horizontal striped patterns that cross the aforementioned four different colored vertical stripe designs dyed with three different patterns and four colored printing pastes.

The colors of the twelve gradations obtained are shown in Table 2 below.

[0027]

Table 2

		① 縦ストライプ柄				
		② 青緑色捺染柄	③ 紫色捺染柄	④ 黄土色捺染柄	⑤ 赤色捺染柄	
③ 横ストライプ地紋柄	④ 水基の構成率の高いカチオン化改質剤 10%を含む処理液	⑤ 改質部分	⑥ 濃い青緑色	⑦ 濃い青色	⑧ 濃い黄褐色	⑨ 濃い赤褐色
	⑤ 水基の構成率の低いカチオン化改質剤 10%を含む処理液	⑩ 未改質部分	⑪ 淡い青緑色	⑫ 淡い紫色	⑬ 淡い肌色	⑭ 淡いピンク色
	⑥ 水基の構成率の低いカチオン化改質剤 10%を含む処理液	⑤ 改質部分	⑬ 濃い黄味の緑色	⑭ 濃い紫色	⑮ 濃い黄土色	⑯ 濃い赤色
	⑦ キトサン 6%を含む処理液	⑩ 未改質部分	⑪ 淡い青緑色	⑫ 淡い紫色	⑬ 淡い肌色	⑭ 淡いピンク色
	⑧ 改質部分	⑤ 改質部分	⑮ やや濃い青味の緑色	⑯ やや濃い紫色	⑰ やや濃い黄土色	⑱ やや濃い赤色
	⑩ 未改質部分	⑩ 未改質部分	⑪ 淡い青緑色	⑫ 淡い紫色	⑬ 淡い肌色	⑭ 淡いピンク色

Key:	1	Vertical stripe design
	2	Blue-green printing paste
		Purple printing paste
		Ochre printing paste
		Red printing paste
	3	Horizontal stripe pattern
	4	10% treatment liquid of cationic modifier comprising a high percentage of a hydrophobic group
	5	Modified part
	6	Dark blue-green color
	7	Dark blue color
	8	Dark yellowish-brown color
	9	Dark reddish-brown color
	10	Unmodified part
	11	Light blue-green color
	12	Light purple color
	13	Light beige color
	14	Light pink color
	15	10% treatment liquid of cationic modifier comprising a low percentage of a hydrophobic group
	16	Dark yellowish-green color
	17	Dark purple color
	18	Dark ochre color
	19	Dark red color
	20	Treatment liquid containing 6% chitosan
	21	Medium-dark blue-green color
	22	Medium-dark purple color
	23	Medium-dark ochre color
	24	Medium-dark red color

[0028]

As shown in Table 2, the density of the dyed color hues of the parts modified with a cationic modifier having a high percentage of a hydrophobic group and the parts modified with a cationic modifier having a low percentage of a hydrophobic group is approximately the same, but the colors are clearly different; however, the color hues of the parts modified with a treatment liquid containing 6% chitosan show a lower density than the parts modified with a cationic modifier. The colors of the dyed material included three horizontal stripes consisting of two dark stripes and one medium-dark stripe and vertical stripes of the four colors of blue-green, purple, ochre and red that crossed the aforementioned horizontal stripes and a sample having twelve gradations of different densities was obtained. In this case also, the sample obtained had a sophisticated and very complex appearance.



## Industrial application field

[0029]

The dyed material obtained according to the printing method of the present invention shows different hues depending on the modifier used, and at the same time, a modified part and unmodified part are each dyed at a different density so the formation of a complex appearance for the dyed material is possible, and the contribution of the invention to the printing industry is significant.